Über spezifische Wärmen einiger Alkalihalogenide zwischen Zimmertemperatur und den Schmelzpunkten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt
von
Wolfgang Kramer
aus Wanne-Eickel

Göttingen 1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0068

Über spezifische Wärmen einiger Alkalihalogenide zwischen Zimmertemperatur und den Schmelzpunkten

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Wolfgang Kramer
aus Wanne-Eickel

Göttingen 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Jost
Korreferent: Prof. Dr. R. Hilsch

Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.1968

Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. W. Jost danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und deren Förderung.
Herr Dr. J. Nölting hat durch Interesse und große Hilfe in besonderem Maße Anteil an der Planung und dem Aufbau der Apparatur; dafür und für weitere Anleitung gilt ihm mein Dank.
Herrn Dipl.-Chem. P. Kubaschewski danke ich für anregende Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

I. Zusammenfassung 1

II. Einleitung und Aufgabenstellung 4

1. Die spezifischen Wärmen fester Stoffe bei hohen Temperaturen 4

2. Meßergebnisse der spezifischen Wärmen fester Stoffe bei hohen Temperaturen . . 6

3. Die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen, c_v, von festen Stoffen bei hohen Temperaturen 7

4. Aufgabenstellung 8

III. Die Meßapparatur 9

1. Die Meßmethode 9

2. Aufbau und konstruktive Einzelheiten der Apparatur 10

3. Eigenschaften und Meßgenauigkeit der Apparatur 20

IV. Die Messung der spezifischen Wärmen der Alkalihalogenide 21

1. Die Proben, ihre Vorbehandlung und Gefäße 21

2. Versuchsablauf und Auswertung 23

3. Die spezifischen Wärmen c_p von NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaJ und KJ 23

V. Interpretation der spezifischen Wärmen c_p in bezug auf Fehlordnung 30

VI. Die Berechnung der spezifischen Wärmen c_v aus c_p 38

VII. Diskussion 41

VIII. Literaturverzeichnis 45

IX. Anhang 50

X. Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen 52

I. Zusammenfassung

Die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, c_p, von NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaJ und KJ werden von etwa Zimmertemperatur bis zu den Schmelzpunkten mit einem neu entwickelten, adiabatisch und kontinuierlich arbeitenden Kalorimeter gemessen, welches auf früheren Erfahrungen aufbaut.

Die Meßwerte lassen sich bis etwa 200° C unterhalb der Schmelzpunkte durch ansteigende Geraden annähern, dann folgt ein zusätzlicher Anstieg. Dieser kann unter gewissen Voraussetzungen als Anteil der mit der Temperatur zunehmenden Gitterfehlordnung interpretiert werden. Folgende Fehlordnungsenthalpien werden bestimmt:

NaCl	$H_f = 46 \pm 2$	kcal . Mol^{-1}
KCl	$H_f = 39 \pm 2$	"
NaBr	$H_f = 40{,}5 \pm 2$	"
KBr	$H_f = 36 \pm 2$	"
NaJ	$H_f = 40 \pm 2$	"
KJ	$H_f = 39 \pm 2$	"

Die gesamten zusätzlichen Wärmeeffekte betragen:

NaCl	610	Joule . Mol^{-1}
KCl	680	"
NaBr	700	"
KBr	720	"
NaJ	820	"
KJ	500	"

Außerdem werden Fehlordnungsgrade an den Schmelzpunkten, $\alpha\ (T_m)$, und Entropien für Fehlstellenerzeugung, S', aus den Meßdaten nach der Beziehung $\alpha = \exp(S'/2R)\exp(-H_f/2RT)$ berechnet:

NaCl	$\alpha\ (T_m) = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$
KCl	$\alpha\ (T_m) = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$
NaBr	$\alpha\ (T_m) = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$
KBr	$\alpha\ (T_m) = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$
NaJ	$\alpha\ (T_m) = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$
KJ	$\alpha\ (T_m) = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$

NaCl	S' = 10 R
KCl	S' = 8 R
NaBr	S' = 8,5 R
KBr	S' = 7 R
NaJ	S' = 10 R
KJ	S' = 9 R

Die Fehlordnungsenthalpien H_f stimmen für NaCl, NaBr, NaJ und KJ gut mit den Ergebnissen, die andere Autoren nach anderen Methoden ermitteln, überein. Für KCl und KBr liegen die Werte dieser Arbeit etwa 20 % tiefer. Für Fehlordnungsgrade α und Entropien S' sind nur wenig Vergleichswerte bekannt.

Als Fehlordnungstyp kommt nur Schottky-Fehlordnung in Frage, das ist die Bildung von Leerstellen sowohl im Halogen- als auch im Alkaliteilgitter.

Für NaCl und KCl werden die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, c_p, in spezifische Wärmen bei konstantem Volumen, c_v, umgerechnet. Dann bleibt c_v etwa bei dem Dulong-Petitschen Wert und steigt - im Gegensatz zu einer früheren Arbeit - etwa 100° C vor dem Schmelzpunkt an. Dieser zusätzliche Anstieg ist jedoch weniger groß als für c_p.

Die Voraussetzungen der Bestimmung der Fehlordnungsdaten und eine mögliche Erklärung des Anstiegs von c_v werden diskutiert.

II. Einleitung und Aufgabenstellung

1. Die spezifischen Wärmen fester Stoffe bei hohen Temperaturen

Der typische Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen fester Stoffe läßt sich nach Abb. 1 grob in drei Bereiche einteilen.

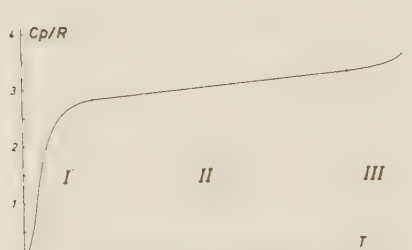

Abb. 1

Bereich I - obwohl von grundsätzlichem Interesse - ist nicht Objekt dieser Arbeit. Die spezifischen Wärmen der Bereiche II und III kann man in zwei Anteile aufspalten. Einen teilt man den Gitterschwingungen zu, den anderen führt man auf Fehlordnung des Gitters zurück.

Selbst am absoluten Nullpunkt der Temperatur schwingen die Atome oder Ionen eines Gitters um ihre Gleichgewichtslagen. Wenn die Temperatur zunimmt, vergrößern sich diese Abweichungen vom idealen Zustand.

Entwickelt man die potentielle Energie der Teilchen im Gitter nach den Auslenkungen der Kerne und vernachlässigt die Potenzen höherer als zweiter Ordnung, dann entspricht das Gitter eine

System unabhängiger harmonischer Oszillatoren.

Übereinstimmend mit einer empirischen Regel von DULONG und PETIT (1) erreicht die spezifische Wärme in dieser Näherung oberhalb einer charakteristischen Temperatur, die für die meisten festen Körper etwa bei Zimmertemperatur liegt, den Wert 3 R (R = Gaskonstante) (2).

Mit steigender Temperatur nehmen die Amplituden der Gitterschwingungen zu. Deshalb muß der nicht harmonische Teil der Potentiale im Gitter zunehmend berücksichtigt werden. Die Schwingungen des Gitters lassen sich dann nicht mehr in Normalschwingungen separieren.

Benutzt man einen Potentialansatz bis zur vierten Ordnung in den Auslenkungen der Kerne, so lassen sich unter zusätzlichen Voraussetzungen noch spezifische Wärmen berechnen, die oberhalb Zimmertemperatur gelten können:

BORN und BRODY (3) und SCHRÖDINGER (4) haben Annahmen über die gekoppelten Teilchenschwingungen gemacht und dann lineare Abhängigkeit von der Temperatur gefunden. Der Proportionalitätsfaktor ist Differenz zweier Anteile, die jeweils der dritten bzw. vierten Potenz des Potentialansatzes entsprechen. Das Vorzeichen des ersten Terms ist positiv, des zweiten ungewiß. Diese Methode wurde von BORN (5) auch auf Ionenkristalle angewendet.

Besonders einfach läßt sich das Verhalten der linearen Kette bei hohen Temperaturen übersehen, wenn man Wechselwirkung nur nächster Nachbarn berücksichtigt. Hier hängen nach LEIBFRIED (6) die spezifischen Wärmen sowohl bei konstantem Volumen als auch bei konstantem Druck, c_v bzw. c_p, linear von der Temperatur ab. Ihre Steigung ist positiv bzw. negativ je nach Wahl der beiden anharmonischen Kraftkonstanten.

FRENKEL (7), C. WAGNER und SCHOTTKY (8) haben Fehlordnungstypen der Kristallgitter vorausgesagt, die durch thermische Bewegung der Gitterteilchen erzeugt werden. Ihre Existenz konnte experimentell bestätigt werden (9).

JOST (1o) (11) weist im Jahre 1949 darauf hin, daß die Fehlordnung bei genügend hohen Temperaturen wenig unterhalb der Schmelzpunkte einen merklichen Beitrag zu den spezifischen Wärmen liefern kann.

2. Meßergebnisse der spezifischen Wärmen fester Stoffe bei hohen Temperaturen

Bisherige Messungen der spezifischen Wärmen sind von KELLEY (12) zusammengestellt worden und zeigen oberhalb Zimmertemperatur etwa einen ansteigenden linearen Verlauf. Zahl und Genauigkeit der Messungen werden für höhere Temperaturen geringer.

Bei den relativ tief schmelzenden Metallen Natrium bzw. Zinn und Wismut finden GRIFFITH (13) und CARPENTER und STEWARD (14) (15) bzw. SCHÜBEL (16) zusätzliche, nicht lineare Anteile.

SCHRÖDINGER (17) weist darauf hin, daß dies evtl. nicht nur Eigenschaft des anharmonischen Gitterpotentials ist, gibt jedoch keine andere Erklärung.

Seit etwa dem Jahre 195o beginnen einige Autoren, spezifische Wärmen fester Stoffe bis zu den Schmelzpunkten zu messen mit dem Ziel, Fehlordnungsanteile zu erkennen. Sie bestimmen daraus Fehlordnungsenergien und Konzentrationen der fehlgeordneten Gitterplätze:

Starke Fehlordnung beobachten CHRISTY und LAWSON (18) an Silberbromid, LIESER (19) an Silberjodid, JOST, OEL und SCHNIEDERMANN (2o) und NÖLTING (21) (22) an Silberjodid

und Kupfer(I)-Jodid.

Selbst die relativ geringe Fehlordnung der Metallgitter wird von MacDONALD (23) bei Natrium, Kalium und Rubidium, von POCHAPSKY (24), HENRICI (25), KRAMER (26) und BROOKS (27) bei den höher schmelzenden Metallen Aluminium, Blei, Zinn, Zink, Antimon und Kupfer an dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen erkannt.

In neuester Zeit messen KUBASCHEWSKI spezifische Wärmen von Silbersulfid, Kupfer(I)-Sulfid und Silberselenid (28) und Kupfer(I)-Selenid und Kupfer(I)-Tellurid (29) und REIN von Kupfer(I)-Bromid (30). Sie werten ihre Ergebnisse bezüglich Fehlordnung aus.

3. Die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen, c_v, von festen Stoffen bei hohen Temperaturen

Bei allen genannten Messungen wird der äußere Druck nicht geändert. Will man bis zu hohen Temperaturen das Volumen konstant halten, sind sehr große Drucke erforderlich und genaue Messungen der spezifischen Wärmen kaum noch möglich.

Für die Bestimmung von c_v kann die allgemein gültige Beziehung

$$c_p - c_v = \alpha^2 \cdot \beta^{-1} \cdot V \cdot T \qquad \text{(Gl. 1)}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

benutzt werden. Dies wird nur selten getan, da Messungen für die Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, α, und der isothermen Kompressibilität, β, nur wenig und meistens nicht genau genug ausgeführt werden. Die er-

sten Ansätze zur Berechnung von c_v aus c_p sind von EUCKEN (31) besprochen und werden hier nicht weiter diskutiert.

EUCKEN und DANNÖHL (32) haben die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von Natriumchlorid, Kupfer, Blei, Silber und Nickel bis zu den Schmelzpunkten gemessen.

Sie setzen dann einen bestimmten Zusammenhang zwischen α, β und c_v voraus und können dadurch c_v bestimmen (32). In dieser Näherung fällt c_v für Temperaturen unterhalb der Schmelzpunkte für alle betreffenden Stoffe außer Blei ab. SIEGEL und HUNTER (33) zeigen durch Messungen von β für Natriumchlorid, daß die Methode für diesen Temperaturbereich unzulässig wird. Ihre Daten lassen sich innerhalb der Meßgenauigkeit nicht auf einen Abfall von c_v interpretieren.

Alle bisherigen Bestimmungen von c_v sind unsicher wegen zu großer Meßfehler für c_p, α und β (34) (35). Insbesondere c_p wird für hohe Temperaturen systematisch zu niedrig ermittelt, wenn mit den häufig benutzten Einwurfkalorimetern ("Drop"-Methode) (36) gemessen wird. Eventuell vorhandene Gitterfehlordnung kann eingefroren werden. Die spezifische Wärme wird dann systematisch zu niedrig ermittelt. Dieser Nachteil beeinträchtigt auch den bisher aufwendigsten Versuch von ENCK (37) (38), den Verlauf von c_v für hohe Temperaturen an Kaliumchlorid zu bestimmen. Er benutzt zur Umrechnung einen linearen Temperaturverlauf von c_p, der nach den Meßergebnissen dieser Arbeit nicht richtig sein kann.

4. Aufgabenstellung

Aufgabe dieser Arbeit ist es, den genauen Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, c_p, von NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaJ und KJ bis zu den Schmelzpunkten möglichst genau zu messen. Er soll in bezug auf Fehlordnung interpretiert werden. Insbesondere soll anhand von neuen

Messungen von α und β die Temperaturabhängigkeit von c_v bestimmt und in Hinsicht auf frühere, unsichere Aussagen (31) (32) (33) (37) diskutiert werden.

Die spezifischen Wärmen werden mit einem neu entwickelten, adiabatisch und kontinuierlich arbeitenden Kalorimeter (39) gemessen, welches auf früheren Erfahrungen aufbaut (21) (25) (26) (28). Es hat inzwischen ein hohes Maß an Präzision und Robustheit erreicht.

III. Die Meßapparatur

1. Die Meßmethode

Die zu untersuchende Probe wird entweder in ein Gefäß eingeschmolzen oder als Preßkörper eingepaßt. Während der Messung führt ein Heizfinger Wärme zu und erhöht damit die Temperatur der Probe kontinuierlich. Zur Verhinderung eines Wärmeflusses an die Umgebung wird der Kalorimeterinnenteil - bestehend aus Probe, Probengefäß und einem Stützteil - von einem Mantel gleicher Temperatur, dem "adiabatischen Mantel", umschlossen. Dann dient die Leistung des Heizfingers allein zum Aufheizen des Innenteils.

Folgende Daten werden bestimmt:

1. Die Leistung des Heizfingers als Funktion der Temperatur, L (T).
2. Vorgegebene Temperaturwerte T_i der Probe.
3. Die Zeiten Δt, in denen die Probe um die kleinen Temperaturdifferenzen $\Delta T = T_i - T_{i-1}$ aufgeheizt wird.

Damit ergibt sich die zum Intervall ΔT gehörende mittlere Wärmekapazität des Innenteils ("Vollkapazität") zu

$$c_p\,(T) = \frac{L(T)\cdot \Delta t}{\Delta T} \qquad \text{(Gl. 2)}$$

mit $T_{i-1} < T < T_i$.

Außerdem wird ein leeres Probengefäß nach der gleichen Methode gemessen und damit die Wärmekapazität von Probengefäß und Stützteil ("Leerkapazität") bestimmt. Dann ist die molare spezifische Wärme der Probe

$$c_p\,(T) = \frac{[L(T)\cdot \Delta t]_{voll} - [L(T)\cdot \Delta t]_{leer}}{n\cdot \Delta T} \qquad \text{(Gl. 3)}$$

n = Molzahl der Probe.

2. Aufbau und konstruktive Einzelheiten der Apparatur

Einige Entwicklungsstadien der Apparatur wurden bereits früher beschrieben (21) (25) (26) (28). Hier sollen der gesamte Aufbau und die letzten Verbesserungen zusammengefaßt werden.

Die Probe befindet sich in einem dünnwandigen zylindrische Graphitgefäß (Abb. 3). In dessen Achse liegt zentrisch ei kleiner Innenzylinder zur Aufnahme des Heizfingers der Innenheizung. Das Graphitgefäß wird eng in einen kupferne ebenfalls dünnwandigen Mantel geschoben, der mit dem Bode des adiabatischen Mantels fest verbunden ist (Abb. 2, 3, Dadurch wird das Gefäß genau zentriert, und etwaige Temperaturunterschiede auf seiner Oberfläche werden ausgeglich Der Kupfermantel zur Aufnahme des Graphitgefäßes wurde au einem massiven Kupferstück gefräst. Seitlich angefräste Taschen enthalten kleine Bohrungen, die Thermoelemente und Widerstandsthermometer aufnehmen (Abb. 3, 4, 5).

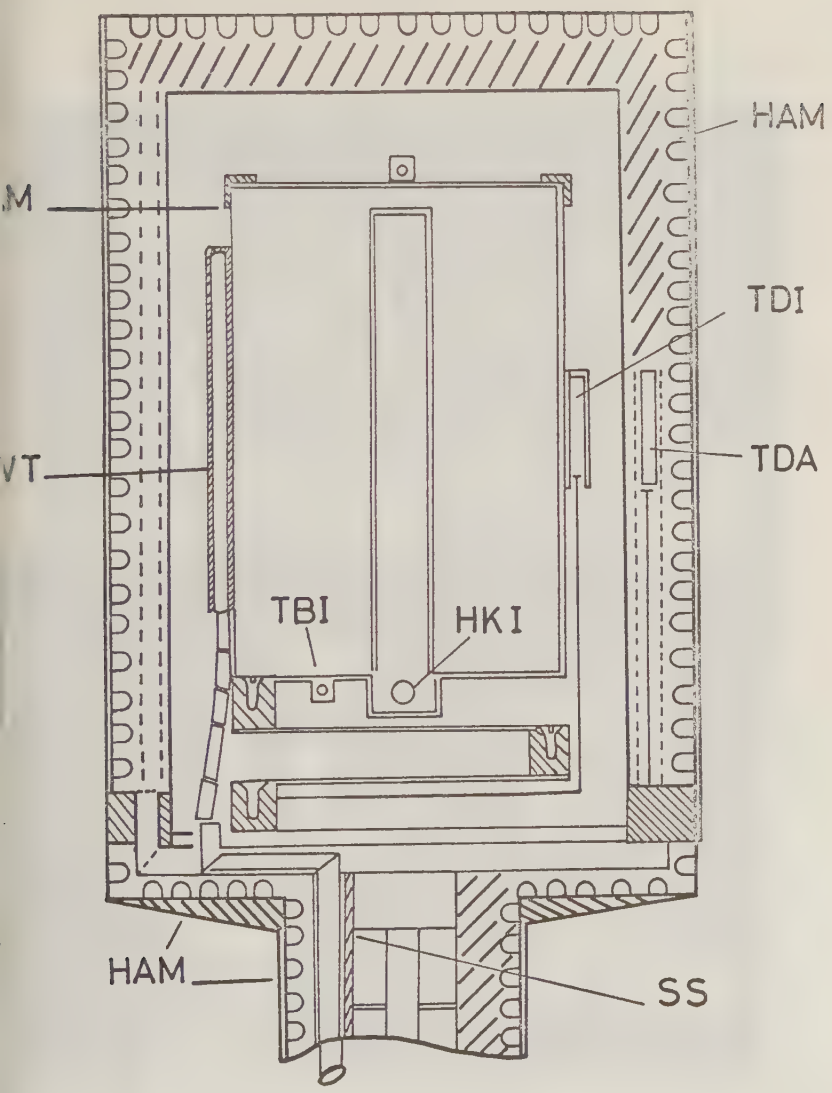

Abb. 2 Kalorimeterkopf

AM Heiz.ad.Mantel, KM Kupfermantel, WT Widerstandsthermo-
eter, TDI,TDA, TBI Thermoelemente, HKI Kalorimeterinnen-
eizung, SS Stützsäule

Die Innenheizung besteht aus Aluchrom-O-Heizleiter (70 % Fe, 25 % Cr, 5 % Al), der in gut isolierendem Magnesiumoxidpulver eingebettet und auf ein Degussitröhrchen gewickelt ist. Nach außen wird das Ganze durch den Finger des kupfernen Innengefäßes festgehalten. Zur Spannungsmessung ist ein Potentialabgriff noch innerhalb des Innenteils angeschweißt, um den Spannungsabfall an den Goldzuleitungen der Stromzuführungen von der Messung auszuschließen. Alle Zuleitungen zur Innenheizung sind mit vierfach durchbohrten Degussitröhrchen gegeneinander und nach außen isoliert.

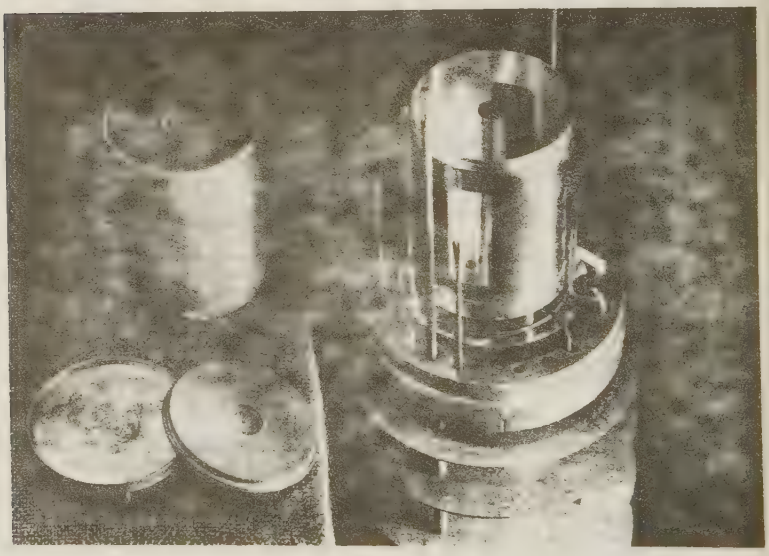

Abb. 3 Graphitgefäß und Kupfermantel

Abb. 4 Innerer und äußerer adiabatischer Kupfermantel

Der adiabatische Kupfermantel läßt sich in Boden- und Deckelteil zerlegen. Beide Teile sind mit unabhängigen Heizungen versehen und haben an ausgezeichneten Stellen Thermoelemente, die denen des Innenteils gegenüberliegen (Abb. 4, 5). Für jede Messung wird nach einem Wechsel des Probengefäßes der Deckelteil des adiabatischen Mantels auf den Bodenteil gestülpt (Abb. 5). Zwei Edelstahlstangen führen den Deckel dabei so gut, daß die Thermoelemente, die in seine zylindrische Wand hineinragen (Abb. 5), eine genau reproduzierbare Lage erhalten. Zuletzt wird der Deckelteil durch zwei Rundmuttern an den Stahlstangen fest auf den Bodenteil gepreßt. Dadurch bleibt der gesamte adiabatische Mantel sowohl während jeder Messung als auch

für verschiedene Messungen in einer festgelegten Position.

Zur Temperaturmessung dient als Widerstandsthermometer eine freihängende Platinspirale in einem Degussitstab (Heräus Herawit, 2; 50 Ohm). Durch Dreipunktschaltung werden variable Zuleitungswiderstände kompensiert. Die Zuleitungen sind doppelt isoliert.

Die Temperaturdifferenzen zwischen Innenteil und adiabatischem Mantel werden mit 1 mm starken Ni-CrNi-Mantelthermoelementen (Philips 2 AB Ac 10) gemessen. Bei gleichem Isolationsmaterial sind sie den früher benutzten 0,5 mm starken Elementen trotz größerer Abmessung in bezug auf Ansprechzeit und Beeinflussung des Meßobjektes in diesem Fall nicht unterlegen. Diese Thermoelemente wurden vor dem Einbau einer sorgfältigen Vorbehandlung unterzogen. Nur dann erwiesen sie sich bei den Messungen den hohen Anforderungen bezüglich Konstanz und Reproduzierbarkeit gewachsen (s. dazu (39)). Die beiden Heizungen des adiabatischen Mantels sind mit 1,5 mm starken Mantelheizleitern gewickelt. Die Heizader besteht aus einer NiCr-Legierung und liegt fest eingebettet in Magnesiumoxidpulver.

Im heißen Teil des Kalorimeterinnenraumes werden nur die beiden Metalle Kupfer und 18/80-ST-Edelstahl verwendet. Die Kombination dieser beiden Metalle ist günstig, weil ihre Wärmeausdehnung im gesamten zu untersuchenden Temperaturbereich praktisch gleich ist.

Der bisher beschriebene Teil der Apparatur heißt der Kalorimeterkopf. Er ist fest auf eine Stützsäule aus Edelstahl montiert (Abb. 6). Nach oben und unten dienen Edelstahlbleche als Strahlungsschutz. Eingeschlossen wird alles von einem äußeren Mantel, der als Ofen ebenfalls der Temperatur des Innenteils nachgeregelt wird. Aus regelungstechnischen

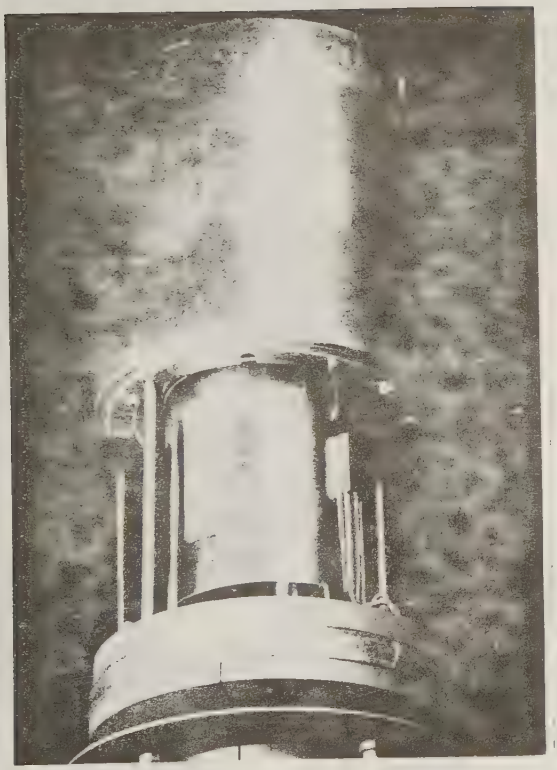

Abb. 5 Das Innenteil und der einschließende adiabatische Mantel

Gründen wird zwischen dem adiabatischen und dem äußeren Mantel eine genau vorgegebene Temperaturdifferenz von 15° C ständig aufrecht erhalten.

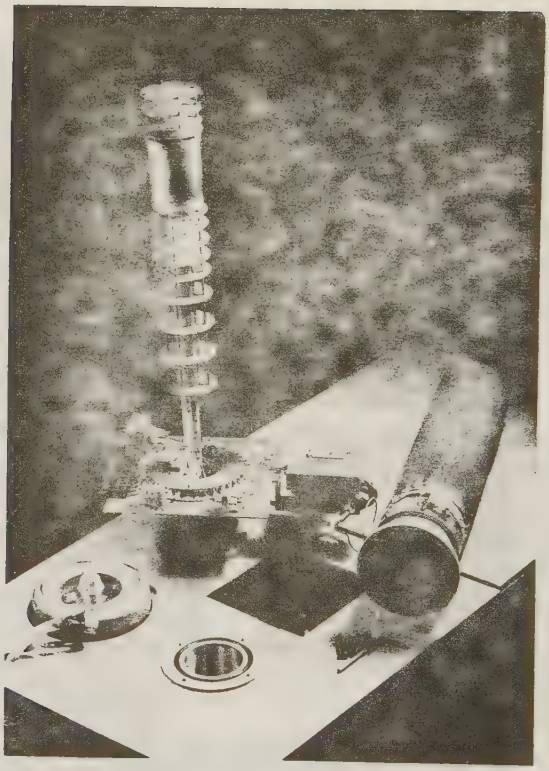

Abb. 6 Der Kalorimeterkopf

Der äußere Ofen wird über das Kalorimeter gestülpt. Die Dichteverteilung seiner Heizwicklungen wird nach Vorversuchen so angepaßt, daß im Gebiet des Kalorimeterkopfes keine wesentlichen axialen Temperaturgradienten mehr auftreten.

Der äußere Mantel schließt unten auf einer ebenen Messingplatte vakuumdicht ab. Alle elektrischen Zuführungen werden in der Stützsäule nach unten geführt (Abb. 6) und im unteren Teil durch Lötglasperlen ausgeführt. Da das Kalorimeter hohe Temperaturen erreichen soll, wird es oben mit einer Isolierung und unten mit einer Wasserkühlung umgeben (Abb. 7).

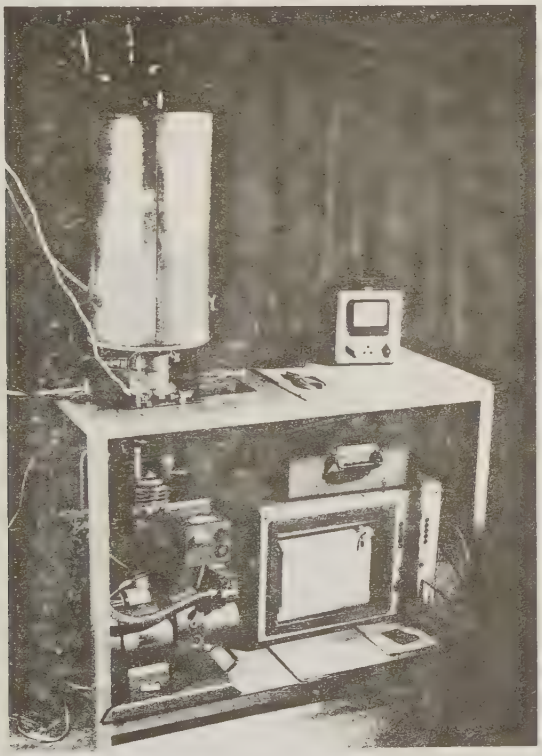

Abb. 7 Das gesamte Kalorimeter bis auf den elektrischen Aufbau

Die Messingplatte, auf welche der äußere Mantel gesetzt wird, ist in der Mitte offen und führt zu einer Öldiffusionspumpe. Über einen Seitenanschluß kann außerdem Argon eingelassen werden.

Die Kaltlösstellen der Thermoelemente liegen außerhalb des Kalorimeters in einem Kupferblock, der gegen Temperatureinfluß von außen gut isoliert ist (Abb. 6, 8):

Abb. 8 zeigt, wie die Mantelthermoelemente aus dem unteren Kalorimeterteil ausgeführt werden und dann in dem hier geöffneten Kupferblock verlaufen.

Abb. 8 Kupferblock für Kaltlötstellen der Thermoelemente

An seinem Ende wird jedes Element gegen Feuchtigkeit mit Uhu-plus gut verschlossen. Lediglich die je zwei 0,2 mm dünnen Cr- bzw. NiCr-Adern werden in feinen Degussitröhrchen bis zu den Lötstellen geführt. Die Lötstellen und anschließenden gut isolierten Kupferleitungen verlaufen immer noch innerhalb des dicken Kupferblocks. Dann wird auch Wärmeleitung von außen in den Leitungen möglichst ausgeschlossen. Es ist zu beachten, daß die Temperatur des Kupferblocks unwichtig ist, so lange nur Temperaturunterschiede an den Lötstellen nicht auftreten; denn mit den Thermoelementen werden nur Temperaturdifferenzen gemessen.

Sämtliche anschließenden Leitungen der Heizungen, der Thermoelemente und des Widerstandsthermometers führen zu dem getrennt liegenden elektrischen Aufbau, der folgende Aufgaben erfüllen soll:

1. Erzeugung und Regelung der Heizleistung für äußeren und adiabatischen Mantel
2. Messung und Registrierung der T-t-Funktion der Probe
3. Erzeugung und Messung der Heizleistung der Innenheizung

Einzelheiten des elektrischen Aufbaus sind bereits ausführlich beschrieben (26).

Die gesamte Apparatur befindet sich in einem Raum, der bei 22 $\pm$ 1° C thermostatiert wird. Dadurch werden Nullpunktschwankungen der Galvanometer so eingeschränkt, daß sie während der Versuche in günstigen Abständen korrigiert werden können. Außerdem kann so die Meßgenauigkeit der elektrischen Meßeinrichtung voll ausgenutzt werden.

3. Eigenschaften und Meßgenauigkeit der Apparatur

Das Kalorimeter wurde bisher für Messungen von etwa - 70° C bis 810° C benutzt. Für negative Celsiustemperaturen wird ein Teil der äußeren Isolierung mit flüssigem Stickstoff gefüllt (28). Diese Möglichkeit wird hier nicht ausgenutzt.

Über die Meßgenauigkeit der Apparatur wurde bereits ausführlich berichtet (26, S. 20 ff) (28).

Es bleibt nur noch Weniges zusätzlich zu erwähnen. Für einen unerwünschten Wärmeaustausch zwischen Innenteil und adiabatischem Mantel werden folgende Ursachen angeführt:

1. Unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Thermospannungen der Regelthermoelemente.
   Aus Beobachtungen der Temperaturkonstanz des Kalorimeters bei verschwindender Innenheizung wird geschlossen, daß dieser Anteil vernachlässigbar ist. Der entsprechende Fehler für c_p beträgt weniger als 10^{-3}.
2. Der Temperaturverlauf auf dem Innenteil ergibt einen der Aufheizgeschwindigkeit proportionalen Wärmestrom. Dieser Anteil ist nicht korrigierbar (40). Durch den neuen Kupfermantel wird die Temperaturverteilung auf dem Innenteil so ausgeglichen (Abb. 4), daß ein möglicher resultierender Fehler noch mehr verringert wird.
3. Die Regelschwankungen des adiabatischen Mantels sind um so unbedeutender, je geringer ihre Amplituden und Perioden sind. Der nun noch kompaktere adiabatische Mantel, die dichteren Heizwicklungen und eine bessere Anpassung der Thermoelementwiderstände an den Innenwiderstand der Galvanometer erfüllen diese Bedingungen gut.
4. Alle elektrischen Leitungen im Kalorimeterkopf werden lange innerhalb des adiabatischen Mantels geführt, so daß Wärmeableitungen nach außen verhindert werden.

Die abschätzbaren Meßfehler der nun benutzten Apparatur sind daher sicher kleiner als für die früher beschriebene Apparatur. Nach (26) betragen sie etwa 10^{-3}.

IV. Die Messung der spezifischen Wärmen der Alkalihalogenide

1. Die Proben, ihre Vorbehandlung und Gefäße

Sämtliche Substanzen werden von der Fa. Merck, Darmstadt, als Pulver mit der Bezeichnung "suprapur" bezogen. Die Verunreinigungen sind mit etwa 10^{-5} angegeben.

Die Proben werden in einem Quarzrohr bei 10^{-5} Torr und etwa 150° C getrocknet und dann langsam bis ungefähr 500° C aufgeheizt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden sie danach bei 10^{-2} Torr in einer Handpresse bis etwa 3.000 bar zu 10 - 12 mm starken Tabletten gepreßt. Mit sorgfältig gereinigten Werkzeugen werden die Tabletten dann auf die Maße der Probengefäße abgedreht.

Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Alkalihalogenide ($NaCl = 0{,}023$ cal cm^{-1} sec^{-1} $grad^{-1}$) werden die Graphitgefäße mit je zwei 1 mm starken Scheibchen unterteilt (Abb. 9).

Die Proben können leider nicht in die Gefäße eingeschmolzen werden, da die Substanzen beim Abkühlen an den Gefäßwänden haften bleiben. Durch ihre Volumenkontraktion werden die Gefäße dann zerstört.

Beim Preßvorgang und Einsetzen der Proben ins Kalorimeter kommen die Tabletten mit Luft in Berührung. Deshalb wird vor jeder Messung einer Vollkapazität die Probe im Kalorimeter bis etwa 150° C und dann unter Pumpen bei 10^{-5} Torr

weiter bis etwa 500° C aufgeheizt. Diese Maßnahmen waren wichtig wegen der Wasseraufnahme der Substanzen:
Über Löslichkeit, Diffusion und Reaktion von Wasser in Alkalihalogeniden ist bisher leider nur wenig bekannt. GRÜNDIG und RÜHENBECK (41) zeigen, daß sich Wasser in KCl undissoziiert als Molekül löst. Um auch über die anderen Substanzen noch Informationen zu bekommen, wird das I-R-Spektrum des Wassers in den Preßkörpern beobachtet.+ Bei Aufenthalt in Luft nimmt die Zahl der Wassermoleküle in den Proben zu. Schon bei etwa 120° C und 10^{-2} Torr verschwinden jedoch die Absorptionsbanden des H_2O im I-R-Spektrum völlig.

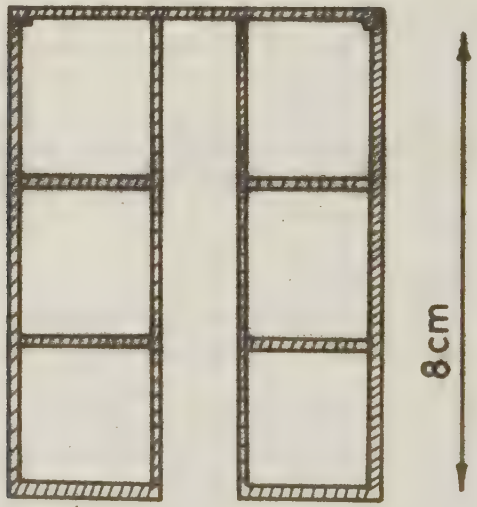

Abb. 9 Graphitgefäß

+ Herrn Dr. Freund danke ich für die Aufnahme der I-R-Spektr

2. Versuchsablauf und Auswertung

Versuchsablauf und Auswertung der Meßwerte, die für die Berechnung von c_p nach Gleichung 2 notwendig sind, werden bereits früher (26) ausführlich beschrieben. Eine Korrektur der Thermospannungen war nicht mehr notwendig.

Man erhält bei den gewählten Bedingungen die "wahren spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, c_p".

3. Die spezifischen Wärmen c_p von NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaJ und KJ

Für alle untersuchten Alkalihalogenide gibt es einen Temperaturbereich, für den die gemessenen spezifischen Wärmen um eine ausgeglichene ansteigende Gerade streuen. Diese Temperaturbereiche sind für NaCl und KCl etwa 50 - 500° C, für NaBr und KBr etwa 50 - 400° C und für NaJ und KJ etwa 50 - 350° C.

Auch für höhere Temperaturen bis zu den Schmelzpunkten lassen sich die Meßkurven so durch glatte Kurven annähern, daß die Abweichungen von diesen Kurven wie beim linearen Teil noch innerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

Die spezifischen Wärmen sind in den Abbildungen 10 - 15 in Diagrammen dargestellt. Zahlenwerte folgen im Anhang.

Zum Vergleich sind einige Messungen anderer Autoren angegeben. Ihre Meßwerte werden wegen der großen Streuung häufig nur ungenau durch Geraden angenähert oder sogar zu hohen Temperaturen hin nur linear extrapoliert (12).

Bei jeder Messung wurde gleichzeitig der Schmelzpunkt der betreffenden Substanz bestimmt: NaCl 801,8° C, NaBr 741,3° C, NaJ 659,1° C, KCl 771,3° C, KBr 740,8° C, KJ 681,1° C.

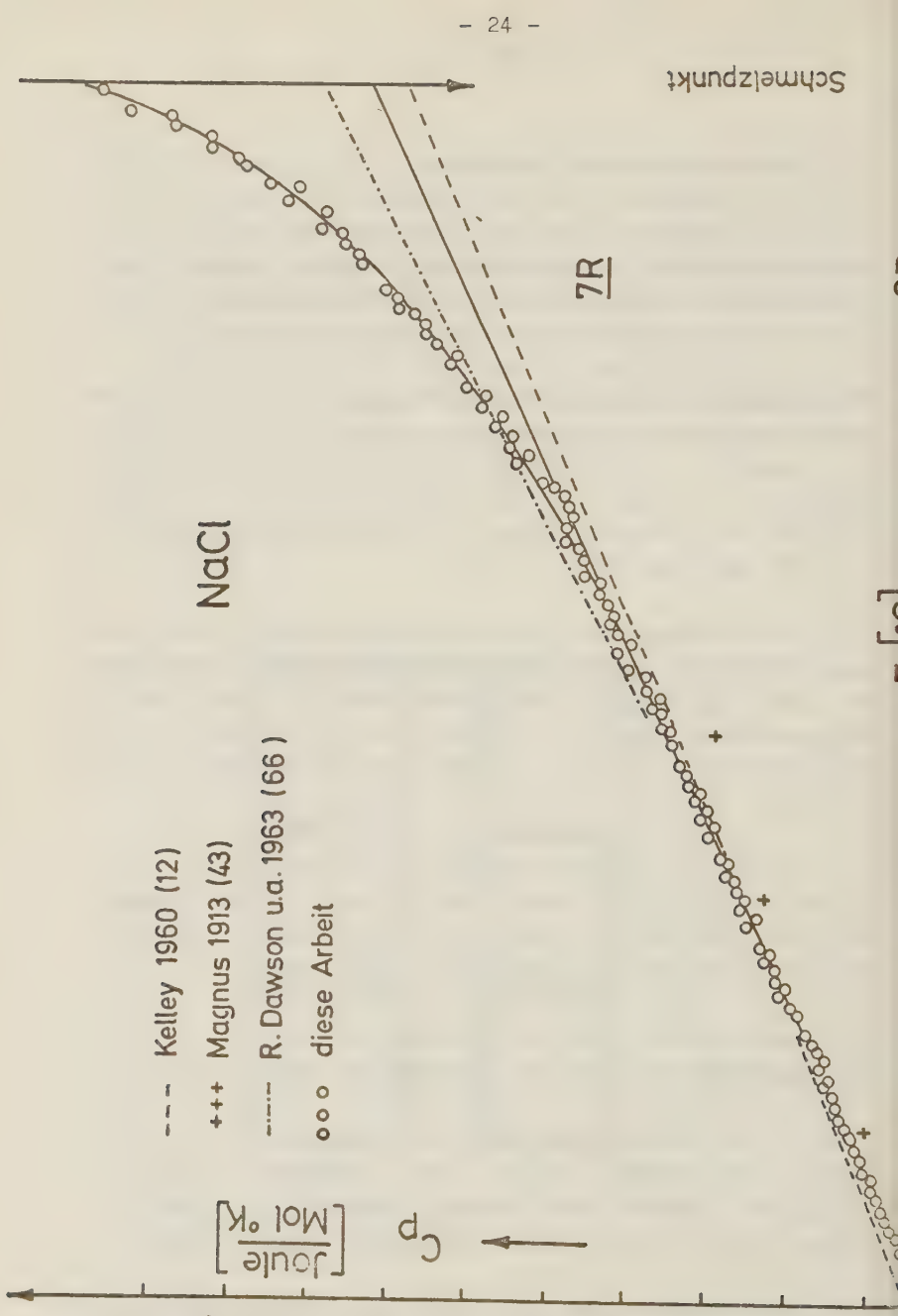

Abb. 10 Spezifische Wärmen von NaCl

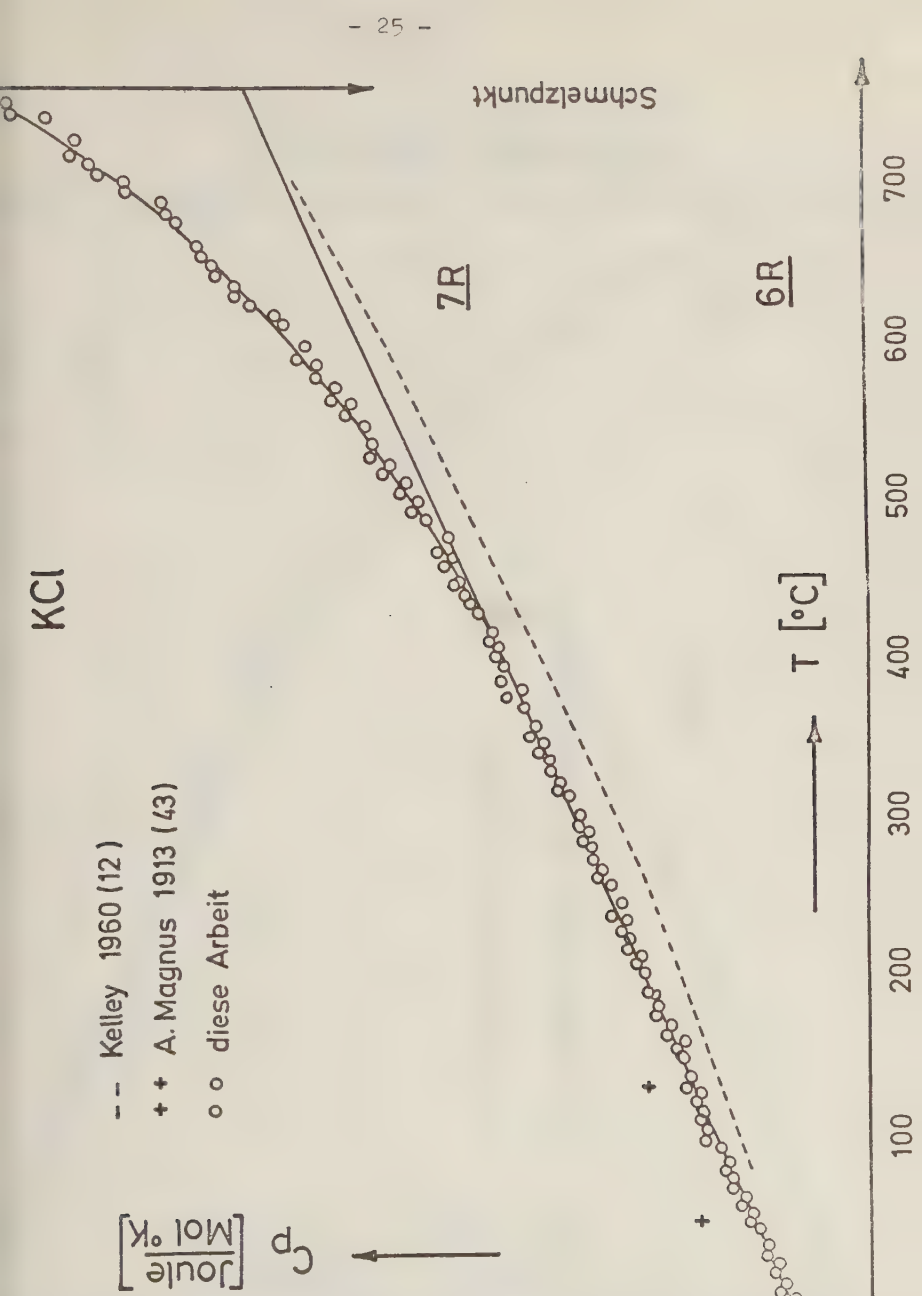

Abb. 11 Spezifische Wärmen von KCl

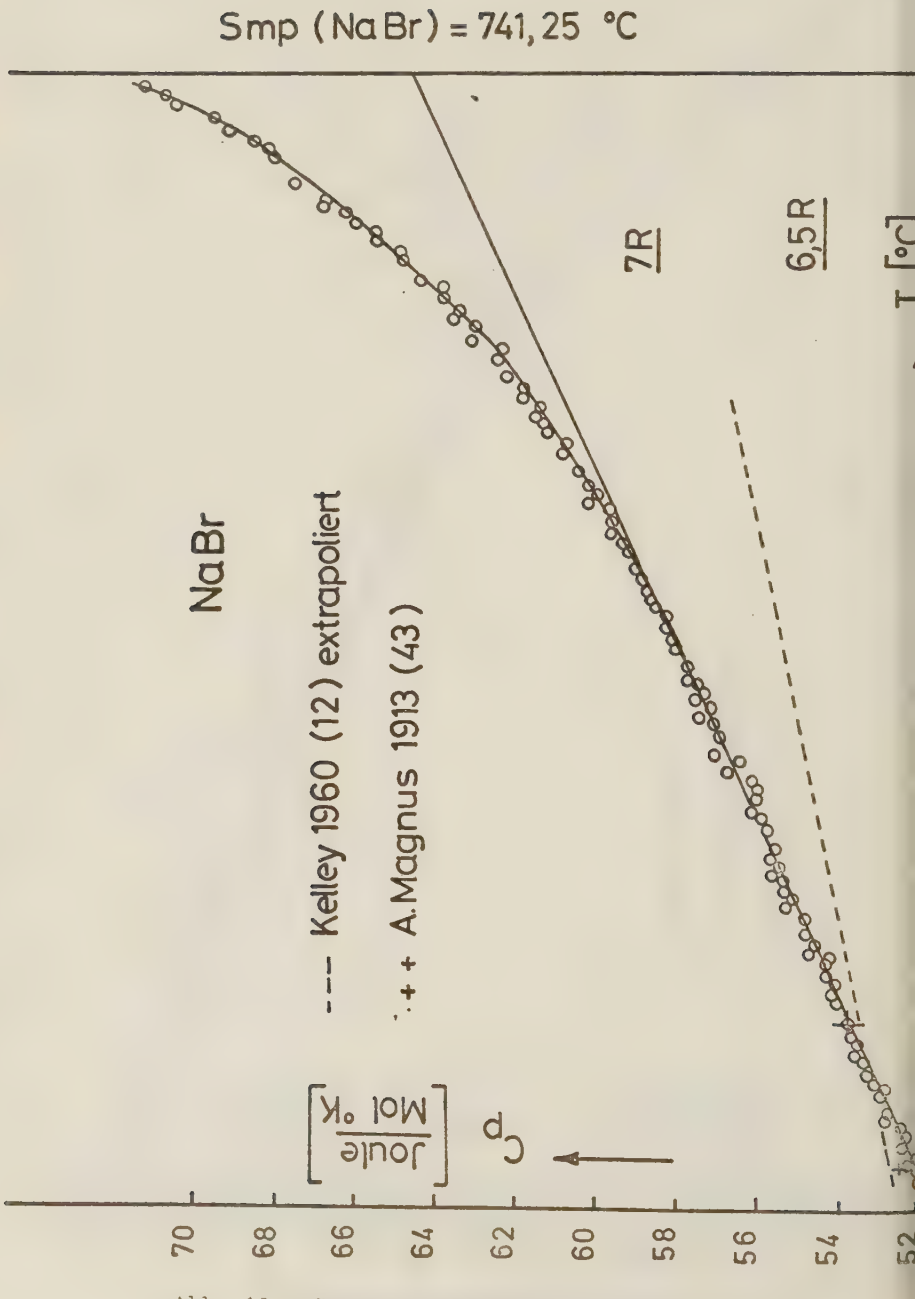

Abb. 12 Spezifische Wärmen von NaBr

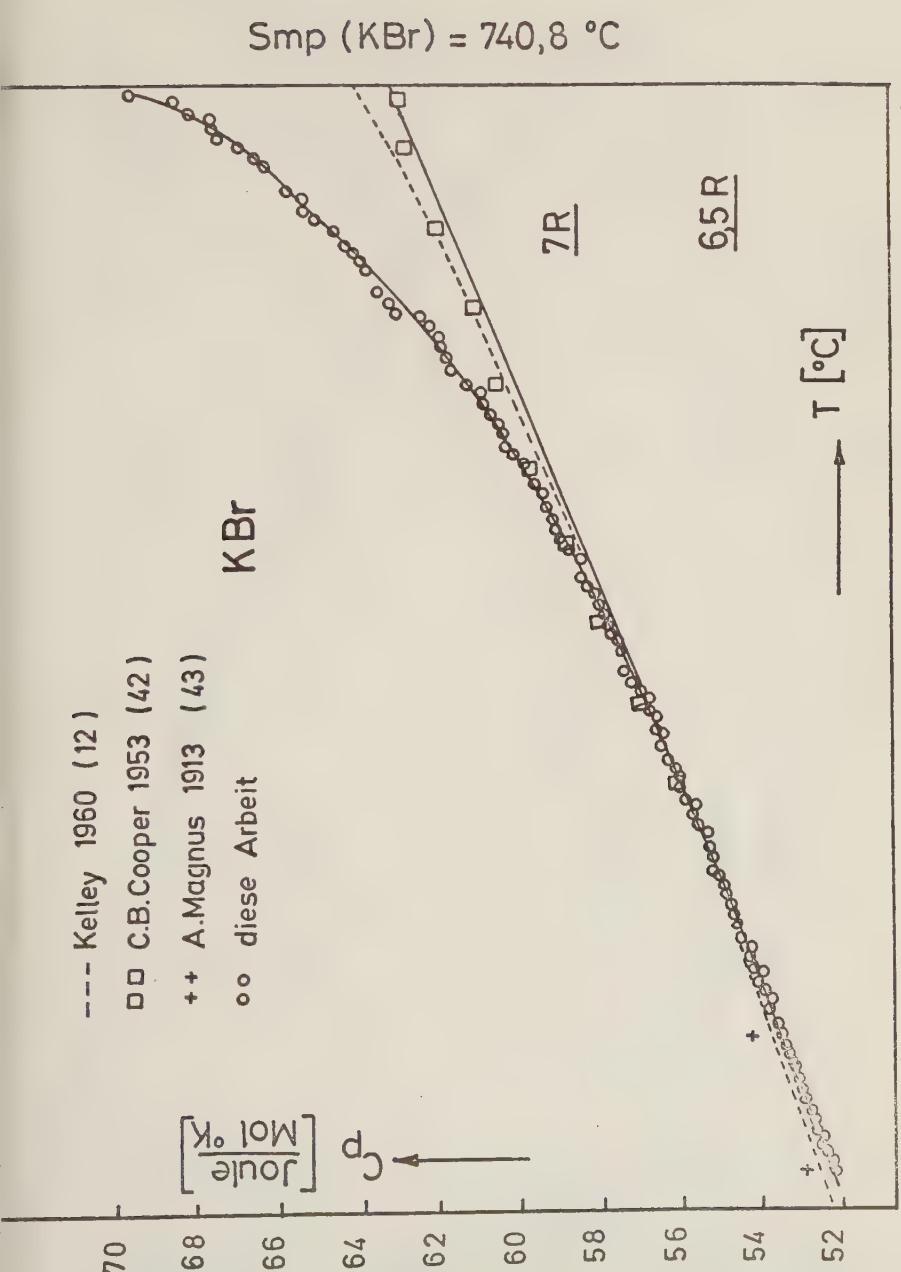

Abb. 13 Spezifische Wärmen von KBr

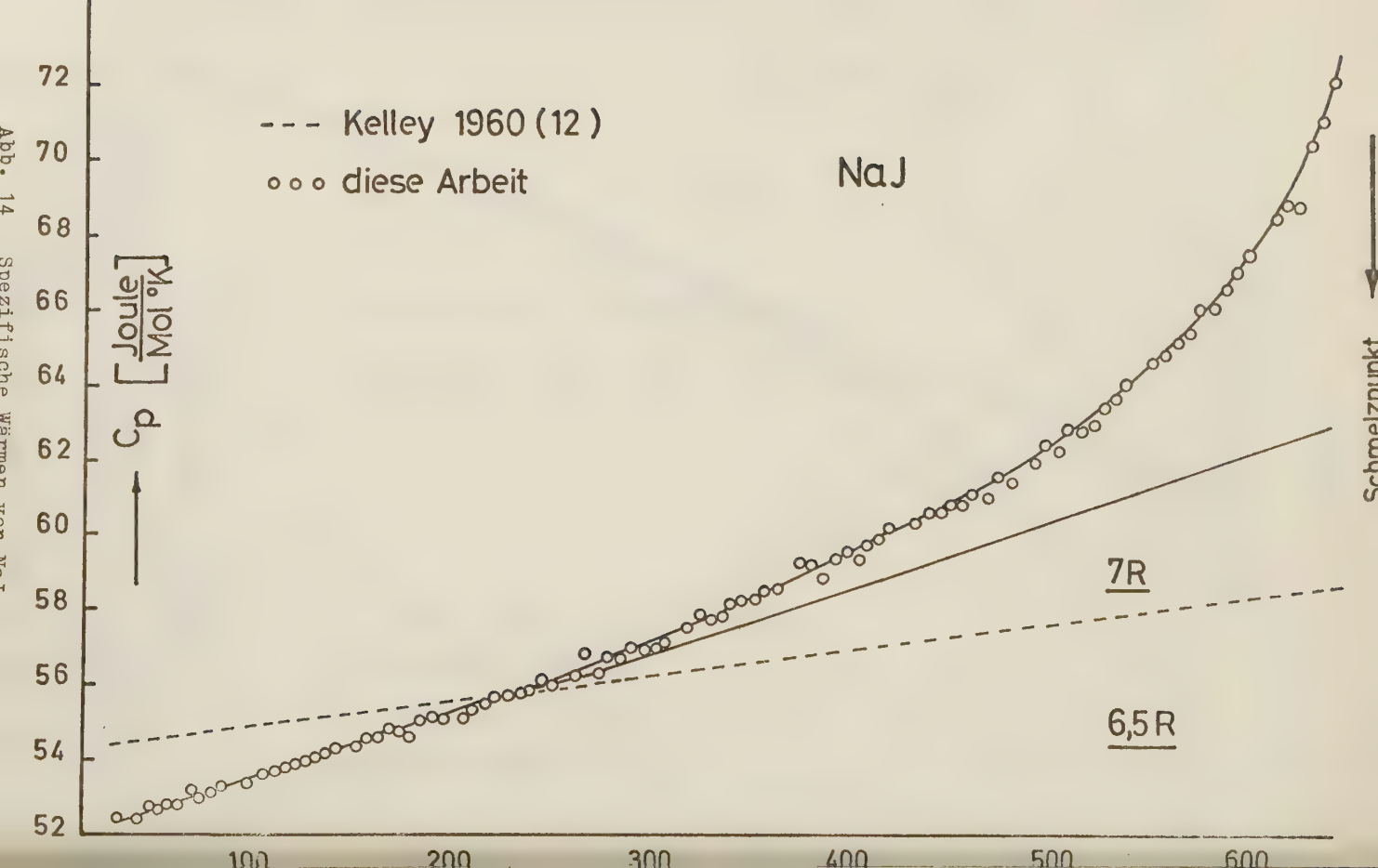

Abb. 14 Spezifische Wärmen von NaJ

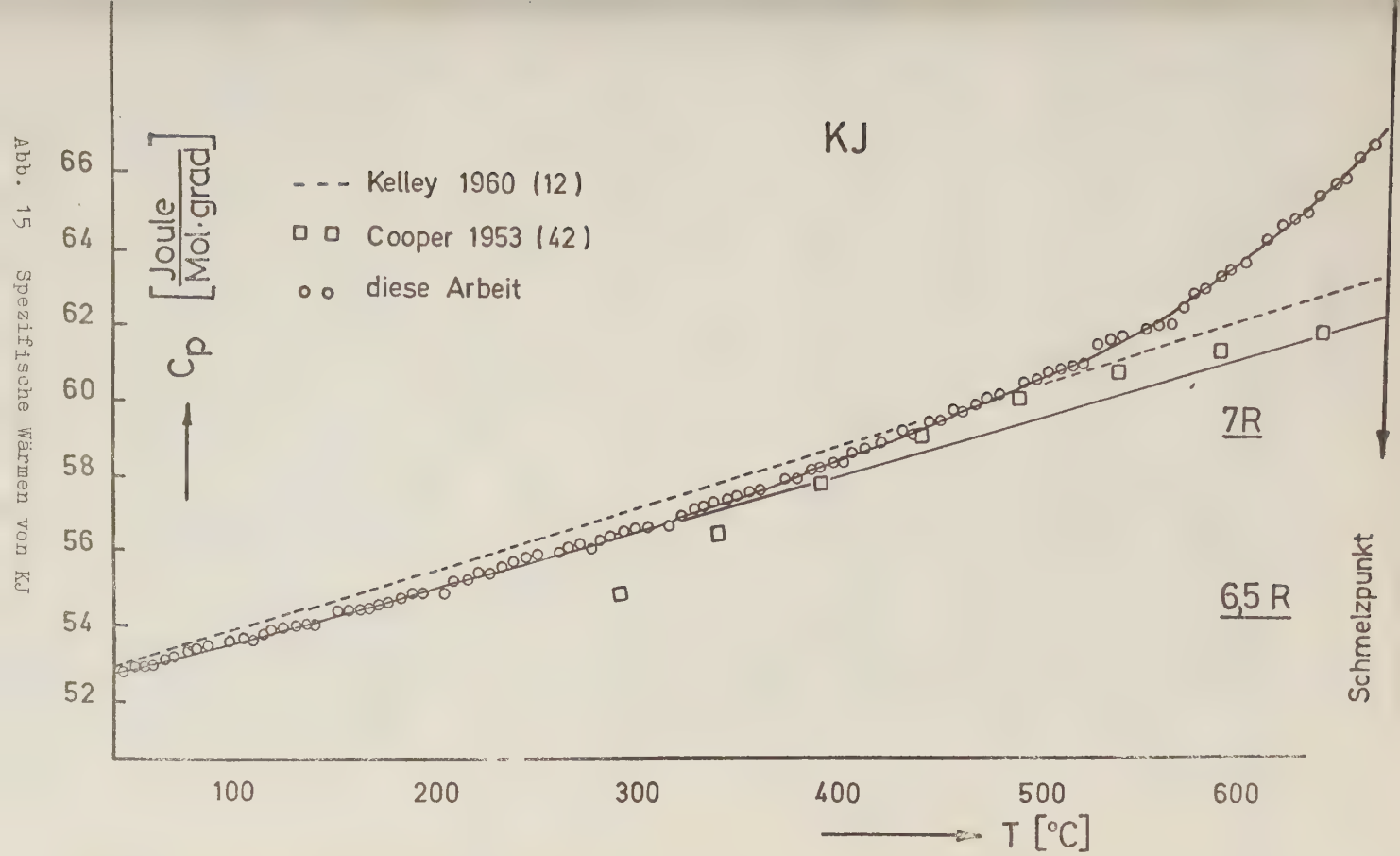

Abb. 15 Spezifische Wärmen von KJ

V. Interpretation der spezifischen Wärmen c_p in bezug auf Fehlordnung

Der nicht lineare Anteil Δc_p der gemessenen spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, c_p, soll auf Fehlordnung des Kristallgitters zurückgeführt werden. Dazu wird versuchsweise angenommen, daß

1. der gesamte nicht lineare Anteil Δc_p ausschließlich durch Fehlordnung des Kristallgitters hervorgerufen werde,
2. der wesentliche Anteil dieser Fehlordnung aus einem einzigen Fehlordnungstyp bestehe und
3. die zugehörige Fehlordnungsenthalpie H_f temperaturunabhängig sei.

Dann ist die Zahl der Fehlstellen proportional $\exp(-H_f/RT)$. H_f ist die Enthalpie zur Erzeugung eines Mols Fehlstellen. Als Zusammenhang zwischen Δc_p und der absoluten Temperatur gilt für einen Ionenkristall des Typs AB (10) (11):

$$\ln (\Delta c_p T^2) = \text{const.} - \frac{H_f}{2\,RT} \qquad \text{(Gl. 4)}$$

R = Gaskonstante

Wenn man $\ln (\Delta c_p T^2)$ gegen die reziproke Temperatur aufträgt, müßten sich Geraden ergeben, deren Steigungen die Fehlordnungsenthalpien liefern. Zur Ermittlung der Δc_p wird der lineare Teil der gemessenen c_p-T-Kurven bis zu den Schmelzpunkten extrapoliert. Als Δc_p gelten dann die Differenzen zwischen je einem gemessenen Wert und dem zugehörigen Punkt gleicher Temperatur auf der extrapolierten Geraden. Solche Auftragungen sind in der Abb. 16 für NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ dargestellt.

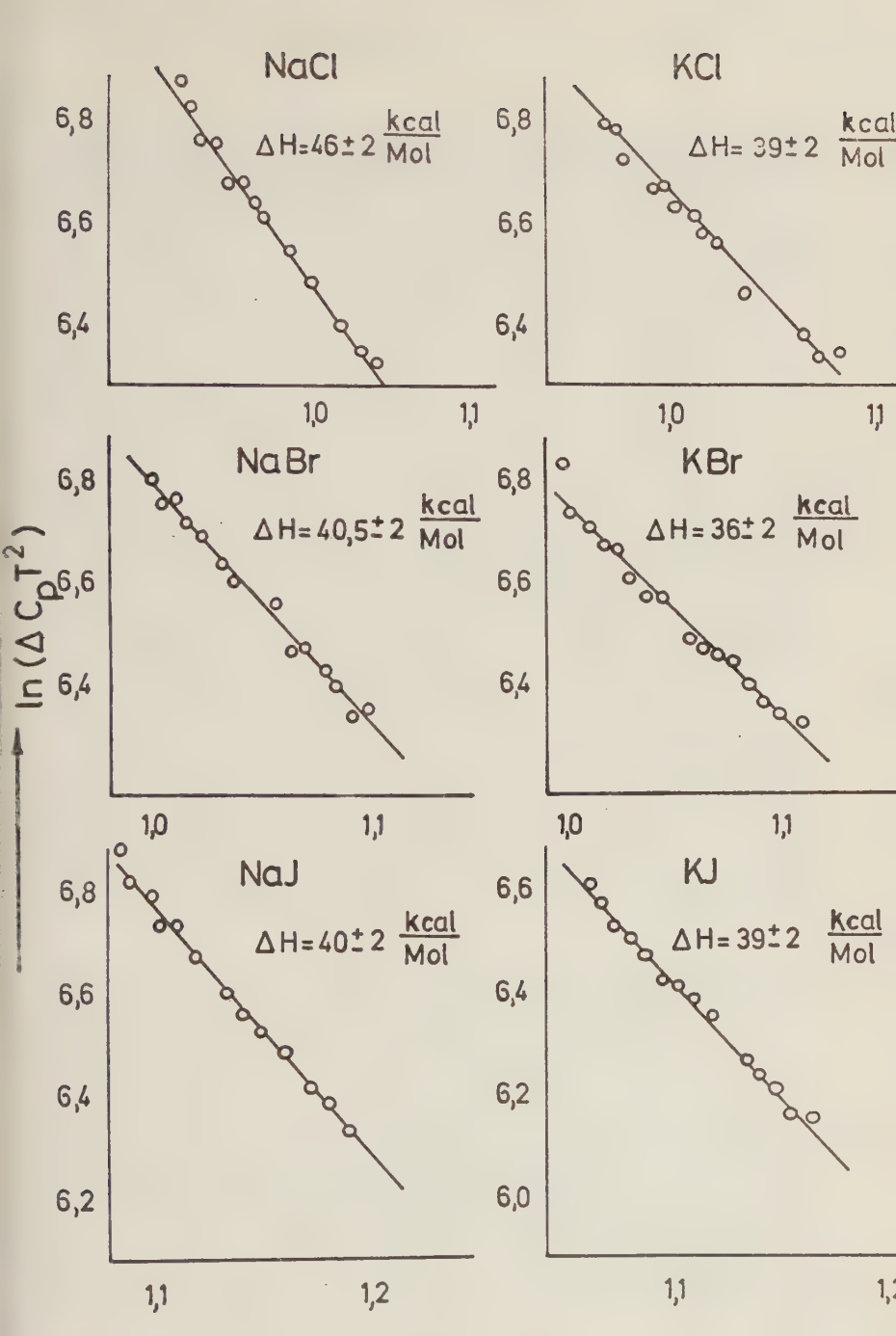

Abb. 16 Zur Bestimmung der Fehlordnungsenthalpien

Die erhaltenen Punkte lassen sich gut durch Geraden annähern. Aus den Steigungen dieser Geraden werden Fehlordnungsenthalpien H_f bestimmt, die der Bildung eines Mols Fehlstellen entsprechen:

NaCl	$H_f = 46 \pm 2$	kcal . Mol^{-1}
KCl	$H_f = 39 \pm 2$	"
NaBr	$H_f = 40{,}5 \pm 2$	"
KBr	$H_f = 36 \pm 2$	"
NaJ	$H_f = 40 \pm 2$	"
KJ	$H_f = 39 \pm 2$	"

Die angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf die Lage der Geraden in der Abb. 16. Eine geringe mögliche Variation innerhalb der Streuung der Meßwerte der zu extrapolierenden Geraden in den Abb. 10 - 15 hat auf die Berechnung der Fehlordnungsenthalpien einen wesentlich geringeren Einfluß.

Die Flächen zwischen den gemessenen spezifischen Wärmen und den extrapolierten Geraden bis zu den Schmelzpunkten werden bestimmt. Sie entsprechen unter den genannten Voraussetzungen den Enthalpien, die benötigt werden, um die gesamte am Schmelzpunkt vorhandene Fehlordnung zu erzeugen. Eine einfache graphische Integration ergibt:

NaCl	F = 610	Joule . Mol^{-1}
KCl	F = 680	"
NaBr	F = 700	"
KBr	F = 720	"
NaJ	F = 820	"
KJ	F = 500	"

Teilt man diese Energien durch H_f, so erhält man Fehlordnungsgrade für die Schmelzpunkte, $\alpha\ (T_m)$:

NaCl	$\alpha\ (T_m) = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$
KCl	$\alpha\ (T_m) = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$
NaBr	$\alpha\ (T_m) = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$
KBr	$\alpha\ (T_m) = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$
NaJ	$\alpha\ (T_m) = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$
KJ	$\alpha\ (T_m) = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$

Für Fehlordnungsgrade α in Abhängigkeit von der Temperatur gilt für Ionenkristalle (45)

$$\alpha = \exp\left(\frac{S'}{2R}\right) \exp\left(-\frac{H_f}{2RT}\right) \qquad \text{(Gl. 5)}$$

S' = Die der Erzeugung von einem Mol Fehlstellen entsprechende zusätzliche Entropie ohne Mischungsentropie.

Mit den schon bestimmten $\alpha\ (T_m)$ und H_f lassen sich dann Fehlordnungsentropien S' berechnen:

NaCl	$S' = 10\ R$
KCl	$S' = 8\ R$
NaBr	$S' = 8{,}5\ R$
KBr	$S' = 7\ R$
NaJ	$S' = 10\ R$
KJ	$S' = 9\ R$

Für die in diesem Kapitel angegebenen Auswertungsergebnisse gelten die schon genannten Voraussetzungen. Wieweit diese zutreffen, wird im letzten Kapitel diskutiert.

Die Fehlordnungsdaten dieser Arbeit sollen nun mit Ergebnissen anderer Autoren über Fehlordnung der Gitter von Ionenkristallen verglichen werden.

Die ersten Überlegungen über die Eigenfehlordnung von Kristallen betreffen die Deutung der elektrolytischen Leit-

fähigkeit von Ionenkristallen (7). Auch bei weiteren Untersuchungen standen elektrische Erscheinungen im Vordergrund. Optische Untersuchungen betreffen elektronische Fehlordnung. Zusammenfassend sind diese Erscheinungen von MOTT und GURNEY (44) behandelt worden. JOST (11) und LIDIARD (45) berichten ausführlich über Gitterfehlordnung, ionische Leitfähigkeit und Transportvorgänge in Ionenkristallen. Einige wichtige Untersuchungsmethoden sollen kurz erläutert und erzielte Ergebnisse aufgezählt werden. Dabei wird ausschließlich der Spezialfall eines Ionenkristalls vom Typ AB behandelt:

Die elektrische Leitfähigkeit und Selbstdiffusion wird durch Wanderung von Leerstellen oder Zwischengitteratomen erzeugt. Sprungwahrscheinlichkeit und Anzahl dieser Fehlstellen sind deshalb bestimmende Größen. So lange Wechselwirkung der Fehlstellen untereinander vernachlässigt werden kann, gilt dann

$$\sigma T \sim \exp\left[-\frac{H_w + H_f/2}{RT}\right] \qquad \text{(Gl. 6)}$$

$$D \sim \exp\left[-\frac{H_w + H_f/2}{RT}\right] \qquad \text{(Gl. 7)}$$

σ = spezifische Leitfähigkeit
D = Selbstdiffusionskoeffizient von A oder B
H_f = Fehlstellenerzeugungsenthalpie
H_w = Wanderungsaktivierungsenergie der Fehlstellen von A oder B

Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeiten oder Selbstdiffusionskoeffizienten kann man die Größen $Q = H_w + H_f/2$ bestimmen.

Dieselben Methoden liefern die Wanderungsaktivierungsenthalpien H_w dann, wenn bei nicht zu hohen Temperaturen gemessen wird, so daß thermische Erzeugung von Fehlstellen vernachlässigt werden kann. Wegen evtl. definiert zugegebener anderwertiger Zusätze bleibt die Fehlstellenkonzentration dann fast konstant, so daß $\sigma \cdot T$ annähernd proportional $\exp(-H_w/RT)$ ist.

JOST (57) berechnet aus Bindungsenergien unter Berücksichtigung der elektrischen Polarisation der Umgebung für Leerstellenpaare in Ionenkristallen die Erzeugungsenergien. Seine Methode wird später verfeinert. In letzter Zeit untersuchen vor allem BOSWARA und LIDIARD (58) und SCHOLZ (59) mit großem Rechenaufwand unter Berücksichtigung der Wechselwirkung auch übernächster Nachbarn neue Werte.

Die Energie zur Erzeugung von Frenkelfehlstellen für NaCl (Na^+ auf Zwischengitterplatz und Na-Leerstelle) berechnen MOTT und LITTLETON (60). Sie erhalten 67 kcal/Mol. Die Energie zur Bildung von Frenkelfehlstellen im Halogenteilgitter ist sicher noch wesentlich größer. Man kann deshalb annehmen, daß die Bildung von Leerstellenpaaren in den Alkalihalogeniden in viel stärkerem Maße stattfindet, als die Bildung von Frenkelfehlstellen. Dies wird zusätzlich gestützt durch Untersuchungen von ENCK und DOMMEL (61) über den Temperaturverlauf der thermischen Ausdehnung von NaCl bis zum Schmelzpunkt. Sie finden "normales Verhalten" bis 550° C und einen zusätzlichen "anomalen" Anstieg für höhere Temperaturen. Den letzteren können sie in bezug auf Fehlordnung nur als Beitrag von thermisch erzeugten Leerstellenpaaren deuten. Frenkelfehlstellen würden die thermische Ausdehnung nicht meßbar beeinflussen.
Gelte für das zusätzliche Volumen ΔV

$$\Delta V \sim \exp\left(\frac{Hf}{2\,RT}\right), \qquad \text{(Gl. 8)}$$

Tab. I Leerstellenerzeugungsenthalpien H_f in kcal . Mol^{-1}

	aus c_p (ds. Arb.)	elektr. Leitf.	Diff.	theor.
NaCl	46 ± 2	46,5(46) 49 (48) 49 (47) 40 (53)+ 55 (62)] (47)	47,5(47)	41-49(58) 42,8(60) 49 (63)
KCl	39 ± 2	48 (49) 55 (50) 52 (51) 51 (48) 47,5(44) 52 (64) 48 (54)+		46-52(58) 48 (60) 51 (63)
NaBr	40,5 ± 2	39 (47) 38 (62) 38,7(52) 40 (53)+	38,7(52)	37-44(58)
KBr	36 ± 2	45 (55) 30 (65)] 54 (64) 46 (54)		43-48(58) 44 (60)
NaJ	40 ± 2	29 (53)+		31-37(58)
KJ	39 ± 2	35 (54)+		39-44(58)

Für NaCl außerdem aus dil. Mess.: 44 (61)

+ ältere Messungen

'ann stimmt ihr Resultat für H_f mit denen anderer Autoren ut überein (s. Tab. I).

Eine zumindest teilweise Assoziierung der entgegengesetzt eladenen Leerstellen des AB-Gitters ist möglich. Assoziier- e Leerstellenpaare sind elektrisch neutral. Sie tragen ur Selbstdiffusion, nicht jedoch zur elektrischen Leitfä- igkeit bei. Ein Vergleich vieler Experimente zeigt, daß n den Eigenleitungsgebieten von NaCl, NaBr und KCl kein eßbarer Anteil assoziierter Leerstellenpaare existiert (9). Die Eigenleitungsgebiete entsprechen etwa den Temperatur- ereichen der anomalen spezifischen Wärmen.

Eine Zusammenstellung vieler Ergebnisse für Enthalpien zur rzeugung eines Mols getrennter Leerstellenpaare gibt die ab. I.

ber Fehlordnungsgrad α und Leerstellenentropie S' sind nur enige Daten bekannt. Die Fehlordnungsgrade an den Schmelz- unkten werden für die hier behandelten Alkalihalogenide u 10^{-4} abgeschätzt (9). DREYFUS und NOWICK (48) berechnen us ihren Leitfähigkeitsmessungen: S' (NaCl) = $(6{,}2 \pm 1{,}8)$ R, ' (KCl) = $(7{,}1 \pm 2{,}3)$ R, α (T_m, NaCl) = $2{,}8 \cdot 10^{-4}$, (T_m, KCl) = $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ (Es ist zu beachten, daß S' äufig statt durch Gleichung 5 auch durch = exp (S''/R) exp ($-H_f/2$ RT) definiert wird. Es gilt ann also S' = 2 S'').

HANDRA, PANDEY und AGRAWAL (67) berechnen S', indem sie en Einfluß der Verschiebung der Ionen in der Nähe einer eerstelle auf die Gitterschwingungen untersuchen. Sie be- utzen dabei ein sogenanntes Einsteinmodell, d. h., sie eschränken sich auf harmonische Schwingungen einer Frequenz owohl für das ideale als auch für das gestörte Gitter und rhalten: S' (NaCl) = 5,84 R, S' (KCl) = 7,25 R, ' (KBr) = 4,51 R.

Eine Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit mit denen anderer Autoren folgt in Kap. VII.

VI. Die Berechnung der spezifischen Wärmen c_v aus c_p

Die spezifischen Wärmen c_v von NaCl und KCl können nach Gleichung 1 , S. 7, berechnet werden. Für diese Stoffe sind neuerdings Messungen der Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und Kompressibilitäten β ausgeführt worden.

Auf die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von EUCKEN und DANNÖHL (32) gehen bisher fast alle Umrechnungen von c_p in c_v zurück. Diese Autoren lassen die Längenänderungen ihrer Versuchskörper den Abstand zweier Platten eines Plattenkondensators verändern. Diese Änderung kann mit elektronischen Hilfsmitteln gut verfolgt werden. Die dabei erhaltenen Meßergebnisse werden für KCl von ENCK, ENGLE und MARKS (68) und für NaCl von ENCK und DOMMEL (61) nachgeprüft, die optische Dilatometer benutzen.

Die Ergebnisse von EUCKEN und DANNÖHL unterscheiden sich von denen der anderen Autoren systematisch:

Bei Zimmertemperatur erhalten sie bis zu 10 % tiefere, bei 300° C gleich große und für höhere Temperaturen bis zu 10 % größere Werte. Bei Zimmertemperatur werden die Ergebnisse von ENCK, ENGLE und MARKS und von ENCK und DOMMEL durch andere Arbeiten nach verschiedenen Meßmethoden gestützt. Außerdem sind die optischen Dilatometer mit Standardproben des National Bureau of Standards geprüft. Die Übereinstimmung ist besser als $5 \cdot 10^{-3}$ (61) (68). Für hohe Temperaturen haben ENCK und DOMMEL aus ihren Ergebnissen sogar einen Anteil abtrennen können, den sie auf die Bildung von Leerstellen zurückführen.

Die dabei ermittelte Leerstellenbildungsenthalpie stimmt mit den anderen Untersuchungen gut überein (61), (s. Tab. I).

Zur Umrechnung nach Gleichung 1 werden also die Meßwerte von ENCK, ENGLE und MARKS für KCl und von ENCK und DOBBEL für NaCl benutzt.

Die adiabatischen Kompressibilitäten β_{ad} von NaCl und KCl werden von BIRCH und HUNTER (33), ENCK (37) und SLAGLE und McKINSTRY (69) durch Messung der Schallgeschwindigkeit bestimmt. Diese Kompressibilitäten werden mit den in dieser Arbeit gefundenen spezifischen Wärmen c_p umgerechnet auf isotherme Kompressibilitäten β_{is} nach

$$\beta_{is} = \beta_{ad} + \frac{\alpha^2 . V . T}{c_p} \qquad \text{(Gl. 9)}$$

(Alle Zeichen haben die bisher benutzte Bedeutung).

Die genannten Autoren benutzen gleiche Meßmethoden und Probenherstellung. Da ihre Ergebnisse voneinander abweichen, werden spezifische Wärmen c_v für je zwei verschiedene β bestimmt. Abb. 17 zeigt die gemessenen spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, c_p, und die dann berechneten spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen, c_v, von NaCl und KCl.

Zum Vergleich werden die spezifischen Wärmen c_v von BUCKEN und DANNOHL angegeben. Diese waren Ausgangspunkt für Vermutungen, daß c_v für hohe Temperaturen unter den Dulong-Petitschen Wert fallen könnte.

Im Gegensatz dazu steigen die hier bestimmten c_v um mehr über 6 %, als durch Meßfehler von c_p, α und β erklärt werden kann. Dieser Anstieg ist für KCl größer als für NaCl. Es soll hier schon darauf hingewiesen werden, daß alle Werte von c_v für den gleichen Druck (etwa 500 Torr),

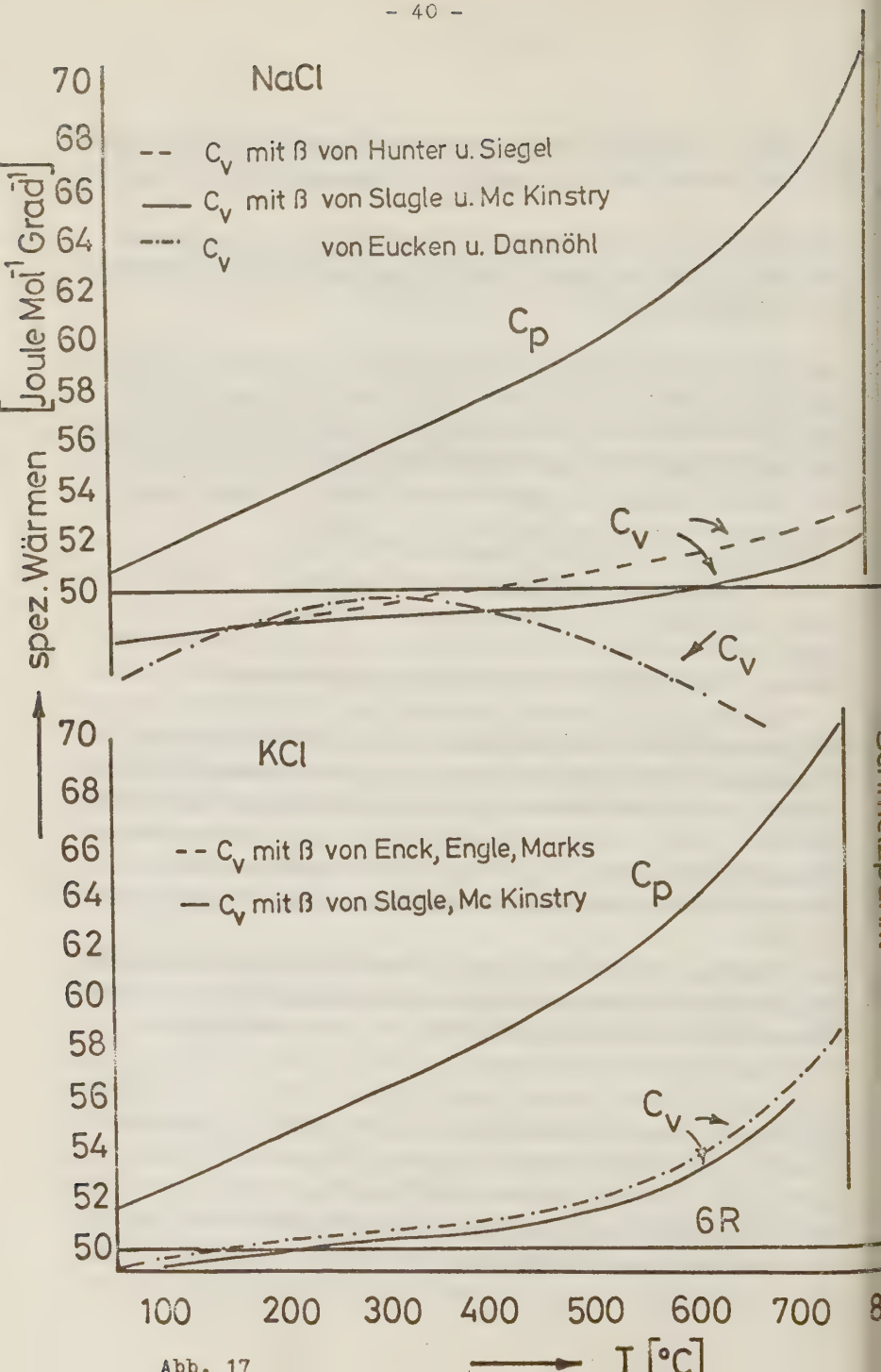
NaCl
-- C_v mit ß von Hunter u. Siegel
— C_v mit ß von Slagle u. Mc Kinstry
-·-· C_v von Eucken u. Dannöhl
C_p
C_v
C_v
spez. Wärmen [Joule Mol^{-1} Grad^{-1}]
70
68
66
64
62
60
58
56
54
52
50
KCl
-- C_v mit ß von Enck, Engle, Marks
— C_v mit ß von Slagle, Mc Kinstry
C_p
C_v
6R
100
200
300
400
500
600
700
T [°C]

Abb. 17

. h. bei höheren Temperaturen für jeweils größere
lumina, gelten (vgl. dazu Kap. VII).

II. Diskussion

ie Auswertung der spezifischen Wärmen c_p in bezug auf
hlordnung beruht auf der Annahme, daß der gesamte nicht
neare Anteil von c_p auf die Bildung eines einzigen Fehl-
tellentyps zurückgeführt werden kann. Es wird ausgeschlos-
n, daß ein Teil der anomalen spezifischen Wärme der
nergieaufnahme des ungestörten Gitters entspricht. Diese
nahme stützt sich einmal auf Berechnungen für einfache,
icht fehlgeordnete Gittermodelle mit Potentialen bis zur
ierten Ordnung in den Auslenkungen der Kerne aus den
unelagen. Diese Rechnungen ergeben lineare Abhängigkeit
er spezifischen Wärmen c_p und c_v von der Temperatur
3) (6) [s. auch Kap. II]. Andererseits sollten die in
ieser Arbeit untersuchten Stoffe einen meßbaren Fehlord-
ungsanteil der spezifischen Wärmen c_p haben. Dies folgt
us den gemessenen, berechneten und abgeschätzten Fehlord-
ungsdaten H_f und α anderer Autoren.

rotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil
es nicht linearen Anstiegs von c_p Eigenschaft des nicht
hlgeordneten Gitters ist. Die Existenz von Fehlordnung
eist ja gerade darauf hin, daß bei hohen Temperaturen
ie Teilchenbewegungen oft bis über Potentialberge hin-
usreichen können. Deshalb muß eine Berechnung von c_p
iel höhere Ordnungen der Potentiale als bisher berück-
ichtigen. Solche Rechnungen machen grundsätzliche Schwie-
igkeiten (6).

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgt ein Hinweis darauf, daß der anomale Energieanteil $\int_{T_r}^{T_m} \Delta c_p dT$ nicht insgesamt auf Fehlordnung zurückgeführt werden kann:
Die Fehlordnungsgrade α werden bestimmt aus

$$\alpha = \frac{\int_{T_r}^{T_m} \Delta c_p dT}{H_f} \qquad \text{(Gl. 10)}.$$

Nach Tab. I sind die aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen c_p bestimmten Fehlordnungsenthalpien in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Werten anderer Autoren. Im Gegensatz dazu sind die Fehlordnungsgrade α im Vergleich zu den wenigen anderen bekannten Abschätzungen größer. Dies läßt sich durch Anteile in $\int_{T_r}^{T_m} \Delta c_p dT$, die nicht durch Fehlordnung erzeugt werden, erklären.

Um solche eventuell vorhandene Anteile in Δc_p abzutrennen, wird etwa angenommen, daß sie für Δc_p und Δc_v gleich groß sind. Dabei bedeutet Δc_v analog zu Δc_p den nicht linearen Anteil von c_v. Diese Annahme erscheint hinreichend genau, da c_v nach der bisher hier gegebenen Umrechnung immer für den gleichen Druck (~Normaldruck) gilt, also für das gleiche Volumen, für das auch c_p gemessen wird. In diesem $c_v(p_o, T)$ sollte ein Anteil der temperaturabhängigen Leerstellenkonzentration nur klein sein, da bei konstant gehaltenem Volumen die Leerstellenerzeugung behindert wird. $(\Delta c_p - \Delta c_v)$ könnte dann nur noch den Fehlordnungsanteil der spezifischen Wärmen enthalten. Für NaCl wird deshalb folgende Auswertungsmethode angewendet. Für beide ermittelten c_v-Kurven (Abb. 17) wird der nicht lineare Anteil Δc_v ermittelt. Dann wird aufgetragen analog Kap. V $\ln [(\Delta c_p - \Delta c_v)\ T^2]\ H_f/2R \cdot \frac{1}{T}$. Die Rechnung wird nun empfindlich gegen Unsicherheiten in Δc_v, da $(\Delta c_p - \Delta c_v)$ Differenz zweier Anteile gleicher Größenordnung ist. Es ergeben sich Leerstellenbildungsenthalpien H_f von

kcal . Mol^{-1} bzw. 55 kcal . Mol^{-1} je nach Verwendung
isothermen Kompressibilitäten β_{is} von SIEGEL und
TER (33) bzw. SLAGLE und McKINSTRY (69). Der Fehlord-
gsgrad α wird kleiner.
KCl werden Δc_p und Δc_v fast gleich groß. $(\Delta c_p - \Delta c_v)$
damit von der Größenordnung der Meßgenauigkeit. Deshalb
d die eben beschriebene Auswertungsmethode dort nicht
ewendet.

spezifischen Wärmen c_v, die für höhere Temperaturen
eren Volumina entsprechen, können für alle Temperaturen
festes Volumen umgerechnet werden nach

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{\beta^2}\left[2\alpha\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p + \frac{\alpha^2}{\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T - \beta\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p\right] \qquad \text{(Gl. 11)}.$$

DIONOV (70) hat solche Rechnungen unter Verwendung experi-
teller Zustandsdiagramme für einige kubisch raumzentrierte
alle ausgeführt. Kleinerem Volumen entsprechen dort immer
klich geringere spezifische Wärmen c_v. Auch eine theore-
sche Untersuchung von WALLACE (71) unter Verwendung von
nard-Jones-Potentialen zeigt starke Volumenabhängigkeit
spezifischen Wärmen c_v bei hohen Temperaturen für ver-
iedene Gittertypen. Dort entsprechen kleinerem Volumen
doch größere spezifische Wärmen c_v.

Alkalihalogenide sind bisher nur wenige Zustandsdia-
mme bekannt. Am besten untersucht ist NaCl. DECKER (72)
t für NaCl ein Zustandsdiagramm an, das durch Vergleich
perimenteller Daten mit theoretischen Berechnungen ent-
nden ist. Die Fehlergrenzen der Zustandsgrößen V(p,T)
. p(V,T) bei hohen Temperaturen werden mit etwa 3 %
egeben.

Zur Berechnung nach Gleichung 11 werden jedoch bis zu 2. Ableitungen dieser Größen benötigt. Außerdem sind die drei Terme der rechten Seite von Gleichung 11 von gleiche Größenordnung bei verschiedenen Vorzeichen. Deshalb ist eine Untersuchung der Abhängigkeit von c_v vom Volumen aus den bisher bekannten experimentellen Daten nicht sinnvoll.

Der Verlauf der spezifischen Wärmen c_v kann damit folgende maßen zusammengefaßt werden:
Die Bestimmung von c_v aus den gemessenen spezifischen Wärmen c_p dieser Arbeit und der Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und der Kompressibilitäten β anderer Autoren schließt aus, daß c_v $(T, p \approx 0)$ bei hohen Temperaturen unter den Dulong-Petitschen Wert abfällt. Dieser Wert wird unterhalb der Schmelzpunkte soga überschritten. Unsicher ist Größe und Vorzeichen der Änderung von c_v, wenn man c_v auf festes Volumen umrechnet.

VIII. Literaturverzeichnis

1) P.L.DULONG, A.T.PETIT
Ann.Chim.Phys. 10, 395 (1819)

2) A.EINSTEIN
Ann.Physik 22, 180 (1907)

3) M.BORN, E.BRODY
Z.Physik 6, 132 (1921)

4) E.SCHRÖDINGER
Z.Physik 11, 122 u. 170 (1922)

5) M.BORN
J.Chem.Phys. 7, 591 (1939)

6) G.LEIBFRIED
Handb.d.Phys. (Springer 1955) 7/1, 274

7) J.FRENKEL
Z.Physik 35, 652 (1926)

8) C.WAGNER, W.SCHOTTKY
Z.Physik.Chem., Abt.B.11, 163 (1930)

9) A.SEEGER
Handb.d.Phys. (Springer 1955) 7/1, 385 ff

10) W.JOST
Forschungen und Fortschritte 26, 3 (1950)
(Bericht über eine Festkörpertagung in
Göttingen vom 28. bis 30.7.1949)

11) W.JOST
Diffusion in Solids, Liquids, Gases,
New York, 1951, S. 95

12) K.K.KELLEY
Bureau of Mines, Bull. 584, 10 (1960)

13) E.GRIFFITHS
Proc.Roy.Soc. (London), Ser A 89, 561 (1914)

14) L.G.CARPENTER, C.J.STEWARD
Nature 141, 1015 (1938)

15) L.G.CARPENTER, C.J.STEWARD
Phil.Mag. 27, 551 (1939)

16) P.SCHÜBEL
Z.Anorgan.Chem. 87, 8 (1914)

17) E.SCHRÖDINGER
Physik.Z. 20, 478 (1919)

18) R.W.CHRISTY, A.W.LAWSON
J.Chem.Phys. 19, 517 (1951)

19) K.H.LIESER
Z.Physik.Chem. N.F. 2, 238 (1954)

20) W.JOST, J.J.OEL, G.SCHNIEDERMANN
Z.Phys.Chem. N.F. 17, 175 (1958)

21) J.NÖLTING
Ber.Bunsenges. 67, 172 (1963)

22) J.NÖLTING
Ber.Bunsenges. 68, 932 (1964)

23) D.K.C.MacDONALD
Report of the Conference on Defects in Cristalline Solids, University of Bristol (London 1955), S. 383

24) T.E.POCHAPSKY
Acta Met. 1, 747 (1953)

25) H.HENRICI
Diplomarbeit Göttingen 1964

26) W.KRAMER
Diplomarbeit Göttingen 1966

27) C.R.BROOKS
J.Chem.Phys.Solids 29, 571 (1968)

28) P.KUBASCHEWSKI
Diplomarbeit Göttingen 1967

29) P.KUBASCHEWSKI
Persönliche Mitteilung

30) D.REIN
Persönliche Mitteilung

31) A.EUCKEN
Handb.d.Exp.Physik (Leipzig 1929) 8/1, 214

32) A.EUCKEN, W.DANNÖHL
Z.Elektrochem. 40, 789 (1934)

33) S.SIEGEL, L.HUNTER
Phys.Rev. 61, 84 (1942)

34) G.LEIBFRIED
Handb.d.Phys. (Springer 1955) 7/1, 289

35) M.BLACKMAN
Handb.d.Phys. (Springer 1955) 7/1, 370

36) A.EUCKEN
Handb.d.Exp.Physik (Leipzig 1929) 8/1, 110

37) F.D.ENCK
Phys.Rev. 119, 1873 (1960)

38) F.D.ENCK, K.MARKS
Masters thesis, Franklin and Marshall College, 1957

39) J.NÖLTING
wird veröffentlicht

40) E.D.WEST
Trans.Far.Soc. 59, 2200 (1963)

41) H.GRÜNDIG, C.RÜHENBECK
Z.Physik 183, 274 (1965)

42) C.B.COOPER
J.Chem.Phys. 21, 777 (1953)

43) A.MAGNUS
Physik.Z.14,5 (1913)

44) N.F.MOTT, R.W.GURNEY
Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1948

45) A.B.LIDIARD
Handb.d.Phys. 20, 246 (Springer 1957)

46) H.W.ETZEL, R.J.MAURER
J.Chem.Phys. 18, 1003 (1950)

47) D. MAPOTHER, H.N.CROOKS, R.J.MAURER
J.Chem.Phys. 18, 1231 (1950)

48) R.W.DREYFUS, A.S.NOWICK
J.Appl.Phys. 33, 473 (1962)

49) C.WAGNER, P.HANTELMANN
J.Chem.Phys. 18, 72 (1950)

50) H.KELTING, H.WITT
Z.Physik 126, 697 (1949)

51) J.H.BEAUMONT, D.W.M.JACOBS
J.Chem.Phys. 45, 1496 (1966)

52) H.W.SCHAMP, E.KATZ
Phys.Rev. 94, 828 (1954)

53) T.E.PHILIPS, E.G.PARKRIDGE
J.Am.Chem.Soc. 51, 1331 (1929)

54) T.E.PHILIPS, W.D.LANSING, T.G.COOKE
J.Am.Chem.Soc. 48, 112 (1926)

55) R.ILLINGWORTH
J.Phys.Chem.Solids 24, 129 (1963)

56) J.ROLFE
Can.J.Phys. 42, 2195 (1964)

57) W.JOST
J.Chem.Phys. 1, 446 (1933)

58) I.M.BOSWARA, A.B.LIDIARD
Phil.Mag. 16, 805 (1967)

59) A.H.SCHOLZ
Phys.Stat.Sol. 25, 285 (1968)

60) N.F.MOTT, M.J.LITTLETON
Trans.Far.Soc. 34, 485 (1938)

61) F.D.ENCK, J.G.DOMMEL
J.Appl.Phys. 36, 839 (1965)

62) W.LEHFELDT
Z.Physik 85, 717 (1933)

63) F.G.FUMI, M.P.TOSI
Disc.Far.Soc. 23, 92 (1957)

64) J.N.MAYCOCK
J.Appl.Phys. 35, 1512 (1964)

65) J.F.LAURENT, J.BERNARD
J.Phys.Chem.Solids 3, 7 (1957)

66) R.DAWSON, E.B. und T.E.BRACKETT
J.Phys.Chem. 67, 1669 (1963)

67) S.CHANDRA, G.K.PANDEY, V.K.AGRAWAL
Phys.Rev. 144, 738 (1966)

68) F.D.ENCK, D.G.ENGLE, K.I.MARKS
J.Appl.Phys. 33, 2070 (1962)

69) C.D.SLAGLE, H.A.McKINSTRY
J.Appl.Phys. 38, 437 (1967)

70) K.P.RODIONOV
Sov.Phys.Techn.Phys. 11, 955 (1967)

71) D.C.WALLACE
Phys.Rev. 139, A 877 (1965)

72) D.L.DECKER
J.Appl.Phys. 36, 157 (1965)
37, 5012(1966)

IX. Anhang

Die spezifischen Wärmen c_p in Joule/Mol . ° K
(Zwischen den Meßwerten ausgeglichene Werte)

NaCl: T [°C]	c_p	KCl: T [°C]	c_p
100	51,6	100	52,3
200	53,6	200	53,8
300	55,3	300	55,9
400	57,0	400	57,7
500	59,0	500	59,8
550	60,1	550	61,1
600	61,6	600	62,6
650	63,2	650	64,4
700	65,1	700	66,6
750	67,5	750	69,3
800	71,4		

NaBr: T [°C]	c_p	KBr: T [°C]	c_p
100	52,8	100	52,9
200	54,6	200	54,4
300	56,4	300	56,0
400	58,2	400	57,6
450	59,4	450	58,7
500	60,6	500	60,0
550	62,1	550	61,3
600	63,9	600	62,9
650	66,0	650	64,7
700	68,8	700	66,9
740	72,2	730	69,0

NaJ:	T [°C]	c_p
	50	52,5
	100	53,4
	200	55,1
	300	56,8
	350	58,0
	400	59,2
	450	60,5
	500	62,0
	550	64,0
	600	66,7
	650	71,4

KJ:	T [°C]	c_p
	100	53,5
	200	55,0
	300	56,5
	400	58,3
	450	59,4
	500	60,5
	550	61,8
	600	63,4
	650	65,5
	680	67,6

7. Verzeichnis der Abbildungen und Tabelle I

		Seite
Abb. 1	Verlauf spez. Wärmen fester Stoffe	4
Abb. 2	Kalorimeterkopf (Schnittzeichnung)	11
Abb. 3	Graphitgefäß und Kupfermantel	12
Abb. 4	Innerer und äußerer adiabatischer Mantel	13
Abb. 5	Das Innenteil und der einschließende adiabatische Mantel	15
Abb. 6	Kalorimeterkopf	16
Abb. 7	Das gesamte Kalorimeter bis auf den elektrischen Aufbau	17
Abb. 8	Kupferblock für Kaltlötstellen der Thermoelemente	18
Abb. 9	Graphitgefäß	22
Abb. 10/15	Spezifische Wärmen von NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ	24 - 29
Abb. 16	Zur Bestimmung der Fehlordnungs-enthalpien	31
Abb. 17	Spezifische Wärmen c_p und c_v von NaCl und KCl	40
Tab. I	Leerstellenerzeugungsenthalpien H_f verschiedener Autoren	36

Lebenslauf

Am 8. Dezember 1938 wurde ich, Wolfgang Kramer, in Wanne-Eickel als Sohn des Studienrats Helmut Kramer und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Möller, geboren. Im März 1958 bestand ich die Reifeprüfung an der Goethe-Schule in Bochum. Im Mai 1958 immatrikulierte ich mich an der Universität Göttingen und studierte Physik. Im Juli 1961 legte ich mit Erfolg das Vordiplom in Physik ab. Danach studierte ich je ein Semester an der Universität Bonn und der Technischen Hochschule Hannover. Danach kehrte ich nach Göttingen zurück. Im Institut für Physikalische Chemie der Universität fertigte ich seit dem Jahre 1964 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost meine Diplomarbeit über das Thema "Messung der spezifischen Wärmen von festem Aluminium, Antimon und Zink bis zum Schmelzpunkt" an und legte im Mai 1966 die Diplomprüfung in Physik ab. Im Anschluß daran fertigte ich in demselben Institut die vorliegende Dissertation an.